



بررسی ویژگی های سلولز استخراجی از پوست چوبی گردو با استفاده از پیش تیمار پلاسمای غیر حرارتی

انسیه سادات اناری^۱، نفیسه سلطانیزاده^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

۲- دانشیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

مطالعه حاضر، با هدف استخراج سلولز از پوست چوبی گردو با استفاده از پیش تیمار پلاسمای سد دی الکتریک و بررسی ویژگی های آن انجام شد. بدین منظور پوست چوبی گردو در سه مرحله در معرض پلاسمای سد دی الکتریک در دو ولتاژ ۱۸ و ۲۰ کیلوولت به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفت. در مرحله اول، این فرآیند قبل از تیمار قلیایی با سدیم هیدروکسید، در مرحله دوم قبل از تیمار رنگبری با سدیم کلریت و در نهایت این پیش تیمار هم قبل از تیمار قلیایی و هم قبل از رنگبری اعمال شد. آزمون های بازده استخراج، طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، ساختار بلوری (XRD)، ویژگی های حرارتی (TGA)، ریزساختار نمونه ها (FE-SEM) و بررسی قطر الیاف انجام شد. بر اساس نتایج، بازده استخراج سلولز تحت تاثیر ولتاژ اعمال شده قرار گرفت ($p < 0.05$) و به دلیل تاثیر پلاسما در شکست پیوندها بازده کاهش یافت. طیف سنج مادون قرمز حذف پیک های مربوط به ناخالصی ها و خلوص فیبرهای سلولز استخراجی را تایید کرد. نتایج، عدم تغییر ساختار بلوری سلولز را نشان داد اما کاهش شاخص بلورینگی رخ داد. اثر پلاسما در وزن سنج حرارتی نمونه ها در دماهای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس مشاهده شد و بعد از دمای شروع تخریب رفتار فیبرهای تیمار شده و نشده تا تجزیه حرارتی نهایی تفاوت قابل ملاحظه ای نداشت. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های تیمار شده با پلاسما در ابتدا تورم و ناهمواری در سطح مشاهده شد که در ولتاژهای بالاتر سبب شکست بیشتر اتصالات شده و نانوفیبرهایی با قطر ۸۰ نانومتر به وجود آمدند. به طور کلی نتایج نشان داد اعمال پلاسما با ولتاژ ۲۰ کیلوولت در هر دو مرحله قبل از تیمار قلیایی و قبل از رنگبری، تیمار مناسب تری برای استخراج سلولز و تولید نانوالیاف سلولزی است.

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۲۴

کلمات کلیدی:

پلاسمای سد دی الکتریک، سلولز، پوست گردو، ویژگی های ساختاری.

DOI: 10.22034/FSCT.20.134.17
DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.134.2.6

* مسئول مکاتبات:

soltanizadeh@iut.ac.ir

۱- مقدمه

سلولز فراوانترین بیوپلیمر طبیعی در ساختار فیبرهای لیگنوسلولزی است. ساختار شیمیایی سلولز در سال ۱۹۲۰ توسط هرمان اشتودینگر^۱ مشخص شد. این کربوهیدرات خطی از واحدهای تکرار شونده D-گلوکوپیرانوز با اتصالات گلیکوزیدی (۴→۱) β تشکیل شده است. در هر واحد تک پار در زنجیره سلولز، سه اتم کربن ($C_2-C_3-C_6$) به گروه های هیدروکسیل متصل شده اند. توانایی این گروه های هیدروکسیل در برقراری پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی در کنترل خواص فیزیکی شیمیایی و تشکیل ریزساختار سلولز ایفا می کند. مقدار و خصوصیات سلولز استخراج شده، به فرآیند استخراج، منشأ و طول عمر منبع طبیعی بستگی دارد [۱]. تا کنون سلولز از ضایعات لیگنوسلولزی مختلف مانند پوست لوبیای سویا [۲]، پوست بادام زمینی [۳]، کاه برنج [۴]، باگاس نیشکر [۵]، ذرت شیرین [۶] و سایر باقی مانده های کشاورزی استخراج شده است [۷]. روش های مختلفی برای استخراج سلولز از توده های زیستی وجود دارد که این روش ها عبارت از تیمارهای شیمیایی شامل استفاده از اسید و قلیا [۸]، تیمارهای فیزیکی شامل انفجار بخار، فراصوت [۹] و اکستروژن [۲]، تیمار بیولوژیکی شامل آبکافت آنزیمی [۱۰] و فرآیندهای ترکیبی شامل تیمار اسید-آنزیم [۶] و تیمار پرتوتابی-آنزیمی [۵] است. از آنجایی که ساختار مواد لیگنوسلولزی پیچیده است و روش های مرسوم مورد استفاده معمولاً آلاینده هستند و انرژی زیادی مصرف می کنند، بنابراین لازم است که این روش ها با روش های دوست دار محیط زیست، جایگزین شوند. یکی از روش هایی که امروزه به عنوان روش دوست دار محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است، روش پلاسمای غیرحرارتی می باشد.

پلاسمای غیرحرارتی حالت چهارم ماده شناخته می شود و از نظر الکتریکی تقریباً خنثی است و از یون ها، الکترون های آزاد، فوتون های فرابنفش، رادیکال ها، اتم ها و مولکول ها در سطح پایه یا تهیج شده تشکیل شده

است [۱۲،۱۱]. زمانی که انرژی به گازهای طبیعی خنثی انتقال پیدا می کند، بخشی از اجزای گاز برای تشکیل پلاسمای به ذرات باردار تبدیل می شوند. این انرژی شامل انرژی الکتریکی، حرارتی، نوری (نور فرابنفش)، پرتوهای رادیواکتیو (پرتوهای گاما) و تابش الکترومغناطیسی می باشد. پلاسمای تولید شده توسط میدان های الکتریکی و الکترومغناطیسی معمولاً تخلیه الکتریکی نامیده می شود [۱۳،۱۱]. منشا تولید تخلیه الکتریکی بستگی به ساختار تجهیزات دارد و شامل انواع گوناگون می باشد. پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک یکی از تجهیزات تولید پلاسمای غیرحرارتی فشار اتمسفری است که شامل دو الکترود فلزی از جنس آلومینیوم، برنج و یا مس است که به صورت مسطح و موازی قرار دارند و حداقل یکی از این الکترودها توسط یک لایه دی الکتریک مانند سرامیک، کوارتز، بسپار و یا شیشه پوشانده شده است. لایه دی الکتریک به عنوان یک پایدارکننده از هر گونه جابه جایی قوس جلوگیری می کند. همین امر سبب شده است که تخلیه سد دی الکتریک یکی از روش های تخلیه ایمن باشد [۱۴،۱۲].

از پلاسمای تاکنون برای اصلاح سلولز و یا تجزیه ترکیبات همراه با سلولز استفاده شده است. کورا و همکاران (۲۰۱۴) اثر پلاسمای فشار اتمسفری اکسیژن را بر بازده تجزیه لیگنین در باگاس نیشکر بررسی کردند. نتایج نشان دادند که پس از اعمال تیمار پلاسمای بازده لیگنین زدایی به میزان ۵ درصد بهبود یافت و همی سلولز نیز به میزان کمی حذف شد. در نمونه های با ابعاد کمتر از ۱ میلی متر، میزان کمی تخریب در ساختار سلولز نیز مشاهده شد [۱۵]. در مطالعه ای دیگر اثر تیمار پلاسمای فشار اتمسفری آبکافت آنزیمی ذرات لیگنوسلولزی کاه گندم به مونوساکاریدهای تشکیل دهنده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که آبکافت کربوهیدرات ها به گلوکز و زایلوز در کاه گندم پیش تیمار شده به میزان قابل توجهی افزایش یافت. همچنین میزان لیگنین در نمونه های تیمار شده با پلاسمای کاهش یافت [۱۶]. با این وجود تاکنون از این روش برای استخراج سلولز

مقطر ادامه یافت. الیاف به دست آمده از این مرحله جهت خشک شدن در آون هوای متحرک با دمای ۸۰ درجه قرار داده شد [۱۷]. به منظور اعمال پیش تیمار پلاسمای سرد از دستگاه پلاسمای سد دی الکتریک فشار اتمسفری (کاوش یاران فن پویا، ایران) استفاده شد. میزان ۲ گرم از نمونه در پتری شیشه‌ای ریخته شد. الکتروود بالایی تا تماس شدن با درب پتری پایین آورده شد که در این حالت فاصله دو الکتروود از یکدیگر ۱ سانتی متر بود. پیش تیمار پلاسمای در سه مرحله و در دو ولتاژ ۱۸ و ۲۰ کیلوولت به مدت ۱۰ دقیقه مطابق با جدول ۱ طی فرآیند استخراج سلولز به کار برده شد. بازده استخراج سلولز با استفاده از روش وزن سنجی و طبق معادله (۱) محاسبه شد [۱۷].

معادله (۱)

$100 \times \text{وزن اولیه ماده} / \text{وزن سلولز استخراج شده} = (\%)$ بازده
به منظور شناسایی گروه‌های عاملی و بررسی تغییرات در ساختار شیمیایی نمونه‌ها، از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Tensor 27 (شرکت Bruker، آمریکا) در محدوده طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد [۱۷]. بلورینگی^۳ نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (فیلیپس، هلند) تعیین شد. بدین منظور شاخص بلورینگی^۴ با استفاده از روش تجربی سگال^۶ و همکاران (۱۹۵۹) مشخص گردید (معادله ۲).

$$\text{CrI}\% = I_{\max} - I_{\min} / I_{\max} \times 100 \quad (2)$$

شاخص CrI% نشان‌دهنده میزان کل بلورینگی سلولز، I_{\min} حداقل شدت اندازه‌گیری شده در محدوده زاویه $2\theta = 16^\circ - 22^\circ$ حداکثر شدت اندازه‌گیری شده در محدوده زاویه $2\theta = 22^\circ - 24^\circ$ می‌باشد. همچنین برای تعیین ابعاد بلورها از معادله ۳ معروف به معادله شرر^۷ استفاده گردید.

استفاده نشده است. بنابراین در این تحقیق، پوست گردو به عنوان ماده اولیه لیگنوسلولز یا انتخاب گردید تا با استفاده از ویژگی‌های خاص پلاسمای سرد، از این روش به عنوان پیش تیمار برای استخراج سلولز استفاده شود و در عین حال تاثیر این تیمار بر ویژگی‌های سلولز استخراجی مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

پوست گردو از باغ‌های کردستان جمع آوری گردید. سدیم هیدروکسید (دکتر مجلی، ایران)، سدیم کلریت (سامچون، کره) و دی‌اتیل اتر (پارس، ایران) خریداری شدند. سایر مواد شیمیایی به کار رفته در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

۲-۲- استخراج الیاف سلولز

ابتدا پوست چوبی گردو با استفاده از آسیاب چکشی مدل skl (Retsch، آلمان) خرد شده و با استفاده از الک با مش ۱۲۰ به منظور دستیابی به ذرات پودریکنواخت، الک شد. سپس چربی‌بودر به دست آمده توسط روش سوکسله و با کمک حلال دی‌اتیل اتر حذف گردید. برای به دست آوردن نمونه شاهد، نمونه چربی‌زدایی شده با نسبت فیبر به محلول ۱:۵۰ با محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار به منظور حذف همی سلولز در حمام آب همزن‌دار ۸۵ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد. سپس محلول با استفاده از کاغذ صافی صاف شد و با آب مقطر تا زمانی که آب خروجی از صافی بی‌رنگ و خنثی شود، شسته شد. این فرآیند ۵ مرتبه تکرار شد. مواد به دست آمده از این مرحله برای حذف لیگنین و رنگ‌بری با محلول سدیم کلریت ۱/۷ درصد (وزنی/حجمی) که pH آن با اسید استیک به ۴ رسید، در حمام آب همزن‌دار ۷۵ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت مخلوط گردید. سپس محلول با استفاده از کاغذ صافی، صاف شد و تا بی‌رنگ شدن و خنثی شدن آب خروجی، شستشو با آب

2. Fourier transform infrared spectroscopy
3. Crystallinity
4. X-ray diffractometer
5. Crystalline index
6. Segal
7. Scherrer

$$L = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

در این معادله L متوسط اندازه بلور در واحد نانومتر، K ثابت شرر و برابر $0/94$ ، λ طول موج اشعه و برابر $0/154$ نانومتر، β عرض در نصف ارتفاع پیک^۸ بر حسب رادیان و θ زاویه پراش برگ^۹ می باشد [۵].

به منظور بررسی پایداری حرارتی نمونه‌ها، از وزن‌سنج حرارتی (TGA)^{۱۰} (NETZSCH، آلمان) تحت اتمسفر گاز نیتروژن از دمای اتاق تا 600 درجه سلسیوس با نرخ تغییرات دمایی 10 درجه سلسیوس بر دقیقه استفاده شد و کاهش وزن نمونه‌ها به عنوان تابعی از دما رسم گردید [۱۸].

به منظور مشاهده ریزساختار نمونه‌ها و ارزیابی اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FEI-SEM)^{۱۱} (آمریکا) استفاده گردید [۱۹]. تصاویر در بزرگنمایی 10000 بررسی شدند. همچنین میانگین قطر الیاف با اندازه‌گیری قطر 12 فیبر مختلف و با استفاده از نرم افزار ImageJ به دست آمد.

۲-۳- تجزیه و تحلیل آماری

آنالیز آماری نتایج به دست آمده با استفاده از آزمون حداقل تفاوت معنی دار در قالب طرح کاملا تصادفی انجام گرفت. کلیه آزمون‌ها در حداقل سه تکرار انجام شد و نتایج با استفاده از نرم افزار SAS در سطح اطمینان 95 درصد ارزیابی گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بازده استخراج سلولز

نتایج تاثیر پلازما بر بازده استخراج سلولز در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که می‌توان مشاهده نمود، بازده استخراج سلولز تحت تاثیر ولتاژ اعمال شده قرار گرفت ($p < 0/05$).

حد اکثر بازده در نمونه شاهد مشاهده شد و با اعمال تیمار پلازما، بازده کاهش یافت به طوری که حداقل بازده با اختلاف 4 درصد از نمونه شاهد در نمونه‌ی تیمار شده با پلازما در ولتاژ 20 کیلوولت قبل از فرآیندهای تیمار قلیایی و رنگ‌بری مشاهده شد. این امر می‌تواند به دلیل تخریب بسیار زیاد سطح فیبرهای سلولزی باشد (شکل ۴).

همچنین مطابق با نتایج حاصل از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، کاهش شدت بازده در این نمونه‌می‌تواند به دلیل تجزیه رشته‌های سلولز باشد که هم در حلقه‌های گلوکزی و هم در اتصالات گلیکوزیدی اتفاق افتاده است. به نظر می‌رسد به دلیل اثرات شیمیایی و مکانیکی حاصل از اعمال پلازما، رشته‌های سلولز در بعضی نقاط به واحدهای مونومری خود شکسته و در تیمارهای مختلف شیمیایی و طی مراحل شست و شو حذف شده باشند. این نتایج تاییدی بر نتایج حاصل از مطالعه شاغاله و همکاران (۲۰۱۹) بود که ضعیف شدن قدرت اتصالات در ساختار فیبرهای لیگنوسلولزی ساقه گندم و افزایش حلالیت کربوهیدرات‌ها را به دلیل تیمارهای شدید پلازما گزارش کردند [۱۶].

همچنین در مطالعه سئوزا و همکاران (۲۰۱۴) اثر پیش تیمار پلازما سرد فشار اتمسفری بر ترکیبات لیگنوسلولزی باگاس نیشکر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنها نشان داد که در فیبرهای با ابعاد کمتر از 1 میلی‌متر به دلیل تاثیر بیشتر تیمار پلازما و اوزن بر فیبرها، محتوای سلولز فیبرها کاهش یافت [۱۵]. به طور کلی نتایج نشان داد استفاده از تیمار پلازما قبل از فرآیند تیمار قلیایی، حداقل تاثیر بر بازده را داشت که می‌تواند به دلیل حضور مقادیر بیشتر ناخالصی‌ها و صرف انرژی پلازما در شکستن پیوند ناخالصی‌ها با سلولز باشد.

8. Full width half maximum

9. Bragg reflection angle

10. Thermogravimetric analysis

11. Field emission scanning electron microscope

Table 1 Pre-treatment conditions applied to extract cellulose from walnut shell

Applying DBD cold plasma pretreatment			Sample	
Plasma treatment	Time (min)	Voltage (kV)		
-	-	-	Control	1
Before alkaline treatment	10	18	A18	2
Before bleaching treatment	10	18	B18	3
Before alkaline and bleaching treatment	10	18	AB18	4
Before alkaline treatment	10	20	A20	5
Before bleaching treatment	10	20	B20	6
Before alkaline and bleaching treatment	10	20	AB20	7

Table 2 Cellulose extraction efficiency

Efficiency (%)	Sample
26.08 ± 0.31 ^A	Control
25.91 ± 0.31 ^A	A18
23.58 ± 0.42 ^C	B18
22.58 ± 0.51 ^D	AB18
24.58 ± 0.31 ^B	A20
23.41 ± 0.42 ^C	B20
22.08 ± 0.31 ^D	AB20

Various letters in each column show significant differences among mean values ($p < 0.05$).

A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment

^۱ ۳۳۰۰-۳۵۰۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های OH آزاد و باندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی می‌باشد [۱۷].

۳-۲- طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوری

منحنی‌های حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. باند عبوری در محدوده عدد موج cm^{-1}

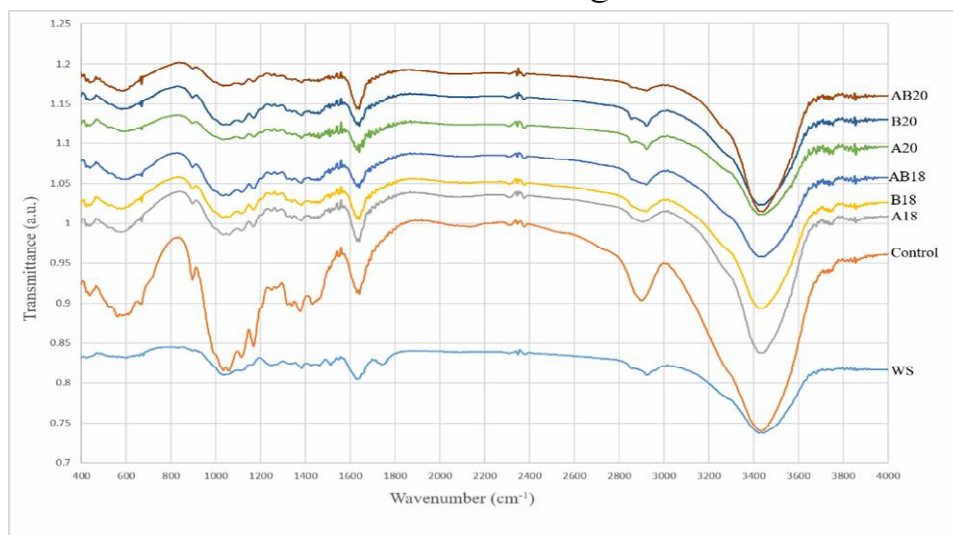


Fig 1 FTIR spectra of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

کرد. این باند مربوط به گروه‌های CH_3 - می‌باشد [۲۶] و مشاهده آن پس از اعمال تیمار ۲۰ کیلوولت و تیمار شدیدتر ۱۸ کیلوولت پلاسما ی سد دی الکتریک ممکن است به علت تجزیه سلولز و در نهایت تولید گروه‌های CH_3 - باشد. کاهش شدت بازده سلولز در این تیمارها (جدول ۲) نیز می‌تواند به دلیل تجزیه رشته‌های سلولز باشد.

۳-۳- بررسی ساختار بلوری

تمام نمونه‌ها در زوایای 2θ برابر $16/49$ و $22/61$ و $34/67$ که نشان دهنده ساختار بلوری سلولز نوع I می‌باشد، پیک نشان دادند (شکل ۲). نتایج نشان می‌دهد ساختار بلوری سلولز در تمام نمونه‌ها حفظ شد و تغییری در زوایای پیک‌ها اتفاق نیفتاد. بنابراین می‌توان گفت تیمارهای شیمیایی و تیمار پلاسما ی سرد استحکام و همبستگی سلولز اولیه را تغییر ندادند، با این حال شاخص بلورینگی در نمونه‌ها تغییر کرد.

تمام نمونه‌ها شاخص بلورینگی و اندازه بلور بیشتر از پوست گردو خام را نشان دادند (جدول ۳) که در نتیجه حذف قسمت‌های غیربلوری (لیگنین و همی سلولز) از آن‌ها و افزایش در محتوای سلولزی این نمونه‌ها می‌باشد [۲۷]. این مشاهدات با نتایج حاصل از اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوری مطابقت دارد.

بعد از تیمار نمونه‌ها با پلاسما ی سرد، شاخص بلورینگی و همچنین اندازه بلورها به طور جزئی کاهش یافت. این کاهش بعد از تیمار پلاسما ی سرد به علت تخریب نواحی بلوریدر نتیجه رادیکال‌های ایجاد شده در طول تیمار و یا تجزیه شدن به علت ساز و کار خراش و شکست توسط گونه‌های واکنشگر پلاسما می‌باشد. چنانچه گائولی و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که رادیکال‌های هیدروکسیل می‌توانند به طور موثر باندهای هیدروژنی و ساختار بلوری سلولز را بشکنند [۲۸]. در مطالعه‌ای که ونسته و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی اثر تیمار پلاسما بر مواد لیگنوسلولزی انجام دادند، بیان کردند که وزن ایجاد شده توسط پلاسما در مقادیر کم، شاخص بلورینگی سلولز را تغییر نمی‌دهد اما با افزایش شدت تیمار و در نتیجه حذف لیگنین، نظم ساختاری لیگنوسلولز مختل شده و سبب بی‌شکل شدن سلولز می‌شود که این تغییر بلورینگی بعد از فرآیند شستن و خشک کردن به دلیل بلور شدن مجدد جزئی، قابل برگشت است [۲۹].

باند موجود در عدد موج $2850-2900 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده ارتعاش کششی متقارن C-H است. حضور آب توسط باند قرار گرفته در محدوده 1636 cm^{-1} شناسایی می‌شود که مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های O-H سلولز نیز می‌باشد [۲۰]. باند عبوری در ناحیه 1429 cm^{-1} در منحنی طیف‌سنجی مربوط به ارتعاش خمشی CH_2 متقارن در کربن ۶ (C_6) است که این باند به عنوان باند بلورینگی شناخته می‌شود. همچنین ارتعاشات خمشی C-H درون صفحه سبب ایجاد باند در محدوده 1375 cm^{-1} می‌شود [۵]. باند مشاهده شده در ناحیه 1161 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه‌های عاملی C-O و C-C است و باند موجود در ناحیه 1110 cm^{-1} در اثر کشش متقارن C-O-C ایجاد می‌شود [۲۱]. باندهای جذبی موجود در $1030-1060 \text{ cm}^{-1}$ و 896 cm^{-1} نیز به ترتیب نشانگر ارتعاش کششی C-O در حلقه پیرانوز و ارتعاش خمشی اتصالات β -گلیکوزیدی در ساختار مولکول سلولز می‌باشد [۲۲]. در منحنی پوست گردو تیمار نشده باند موجود در 1739 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های C=O کربونیل است و نشان دهنده آلدئید، کتون یا اسیدهای کربوکسیلیک در همی سلولز می‌باشد. باند دیده شده در ناحیه 1245 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی باند C-O در حلقه بنزن مولکول‌های لیگنین و زایلان همی سلولز است [۲۳، ۵]. باند 1512 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی حلقه آروماتیک C=C در لیگنین می‌باشد [۲۴]. حذف این سه باند در منحنی‌های مربوط به نمونه شاهد و نمونه‌های تیمار شده با پلاسما تایید کننده حذف موثر همی سلولز و لیگنین در طول تیمارها و تولید نمونه‌های سلولزی عاری از ناخالصی می‌باشد. حذف پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی لیگنین و همی سلولز مطابق با نتایج مطالعه هرینی و همکاران (۲۰۲۰) بود [۳۰].

جابه‌جایی باند 2900 cm^{-1} به عدد موج‌های بالاتر مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های C-H است و کاهش شدید در شدت این باند می‌تواند حضور سلولز غیر بلوری را در نمونه‌ها تایید کند که مطابق با نتایج حاصل از مطالعه سلولز غیر بلوری توسط سیولاکو و همکاران (۲۰۱۱) بود [۲۵]. در نمونه‌های تیمار شده با پلاسما ی سرد در ولتاژ ۲۰ کیلوولت و نمونه تیمار شده قبل از مرحله قلبایی و رنگ‌بری در ولتاژ ۱۸ کیلوولت در ناحیه 2850 cm^{-1} نوار جدید ایجاد شد که این نوار را نمی‌توان در طیف مادون قرمز نمونه سلولز تیمار نشده و تیمار شده با شدت کمتر از ۱۸ کیلوولت مشاهده

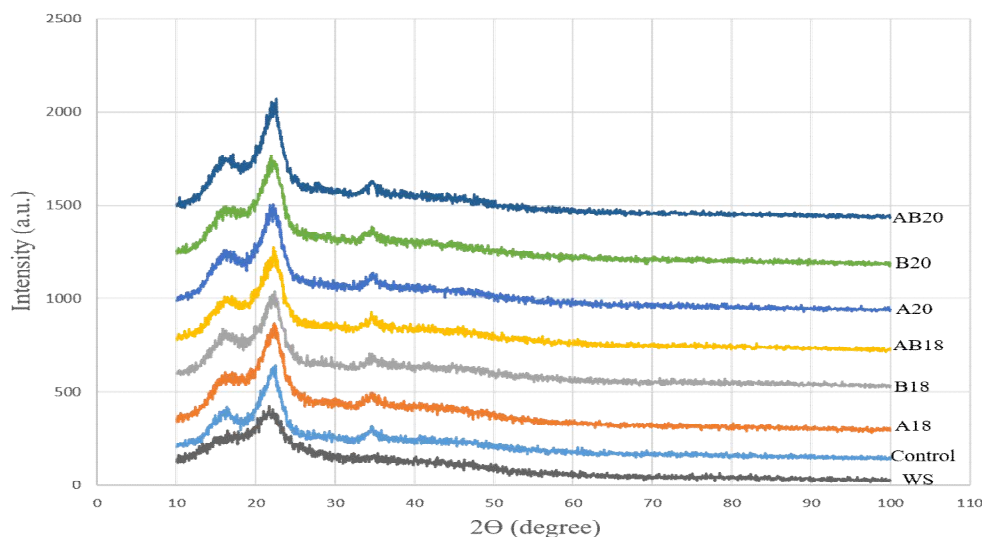


Fig 2 X-ray diffractograms of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

Table 3 Percentage of crystallization and crystal size of walnut shell and cellulose extracted by plasma treatment

CrI (%)	L (nm)	β	Sample
34.9	1.14	7.36	WS
59.8	2.63	3.20	Control
53.1	2.52	3.35	A18
51.6	2.58	3.26	B18
53.8	2.57	3.28	AB18
54.1	2.51	3.35	A20
53.1	2.59	3.25	B20
55.7	2.58	3.26	AB20

A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

تفاضلی (DTG) دیده می‌شود (شکل ۳B). همچنین مشاهده این قله در منحنی‌های DTG با نتایج حضور آب جذب شده در نوار ناحیه 1641 cm^{-1} منحنی FTIR مطابق است. در محدوده $100-300$ درجه سلسیوس که مربوط به از دست دادن رطوبت است، تفاوت مشاهده شده در نمونه تیمار نشده با پلاسما و نمونه تیمار شده به احتمال زیاد مربوط به اکسیژن آزاد و باندهای هیدروژنی ضعیف در فیبرهای تیمار شده با پلاسماست که نسبت به سلولز تیمار نشده سریع‌تر واکنش می‌دهند [۲۰].

۳-۴- ارزیابی ویژگی‌های حرارتی

در مقایسه منحنی‌های وزن‌سنجی حرارتی (شکل ۳)، سه مرحله تخریب در حین تجزیه نمونه‌های سلولزی مشاهده شد. کاهش وزن ابتدایی برای تمام نمونه‌ها در کمتر از 150 درجه سلسیوس مشاهده شد. این کاهش وزن ابتدایی مربوط به تبخیر رطوبت ناشی از آب جذب شده در نمونه‌هاست [۳۰]. این مرحله به صورت یک قله کوچک در سمت چپ منحنی وزن‌سنج حرارتی

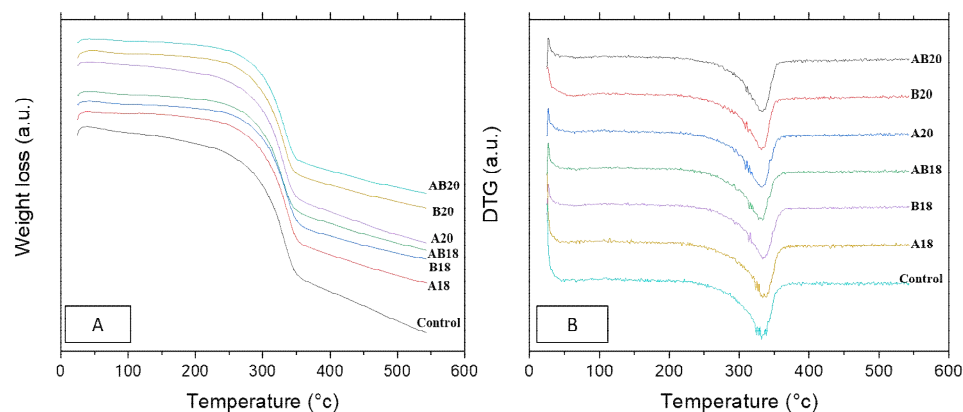


Fig 3 (A) TGA and (B) DTG of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell

[۳۴]. چنانچه در منحنی های DTG (شکل ۳B) مشاهده می شود، در نمونه های استخراجی تخریب تنها در یک مرحله تقریباً از دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس تا ۳۷۰ درجه سلسیوس اتفاق افتاد و حداکثر کاهش وزن در دمای ۳۳۵ درجه مشاهده شد. این محدوده دمایی در محدوده دمایی تخریب گزارش شده مربوط به تخریب سلولز است که در سایر مطالعات نیز گزارش شده است [۳۵].

۳-۵- بررسی ریز ساختار سلولز استخراجی

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور درک بهتر اثر تیمار پلاسما بر نمونه ها در شکل ۴ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ نشان داده شده اند. همانطور که در شکل مشاهده می شود، پوست چوبی گردو ساختار به هم فشرده و توده ای نشان می دهد که نشان دهنده دسته های فیبری همراه با ترکیبات غیر فیبری (همی سلولز و لیگنین) و موم ها و سایر ترکیبات محافظ در مواد لیگنوسلولزی است که لایه بیرونی ضخیم تشکیل می دهند [۲۷، ۳۶].

بر اساس شکل ۴، فیبرهای سلولزی قبل از قرار گرفتن تحت تاثیر پلاسما سرد به خوبی از ساختار به هم فشرده پوست گردو جدا شدند و سطح این فیبرهای سلولزی پس از حذف ناخالصی ها، ساختاری صاف و بدون ناهمواری نشان می دهند. بعد از تیمار پلاسما ابتدا نمونه ها متورم شدند، سپس سوراخ هایی در سطح فیبرها ایجاد شد و در قسمت هایی از فیبر ناهمواری هایی ایجاد

کاهش وزن اصلی در نمونه ها در محدوده دمایی ۲۵۰ تا ۳۷۰ درجه سلسیوس اتفاق افتاد. در این مرحله دکربوکسیلاسیون، دیلمیریزاسیون و تخریب واحدهای سلولزی همراه با تشکیل زغال اتفاق می افتد [۳۱]. همانطور که مشاهده می شود بعد از دمای شروع تخریب در این مرحله (T_{onset})، رفتار فیبرهای تیمار شده و نشده تا تجزیه حرارتی نهایی تفاوت قابل ملاحظه ای نداشت زیرا قسمت تحت تاثیر پلاسما که شامل اکسیژن آزاد موجود در سطح فیبرهاست سریع تر از ساختار سلولز واکنش داده بنابراین رفتار تخریب حرارتی بالاتر از دمای T_{onset} غیر قابل تغییر باقی می ماند [۲۰].

تخریب حرارتی نمونه ها بعد از ۴۰۰ درجه سلسیوس با شیب اندکی ادامه یافت و تنها اندکی تجزیه حرارتی بعد از این درجه حرارت مشاهده شد که می تواند به دلیل کربونیزاسیون بیشتر زنجیره های پلی ساکاریدی تولید شده توسط شکست باندهای C-C و H-C و شکست زغال باقی مانده به ترکیبات گازی با وزن مولکولی کم باشد [۳۲، ۳۰]. این مرحله در نمونه سلولز شاهد سریع تر از سایر نمونه ها پیشرفت که به نظر می رسد مربوط به باقیمانده ناخالصی هایی مانند همی سلولز و لیگنین در این نمونه نسبت به سایر نمونه ها باشد [۳۳]. رفتار حرارتی همی سلولز، سلولز و لیگنین در مطالعات بررسی شد و بیان شد که تخریب حرارتی همی سلولز، سلولز و لیگنین به ترتیب در محدوده دمایی ۳۲۵-۲۱۰، ۴۰۰-۳۱۰ و ۹۰۰-۱۶۰ درجه سلسیوس رخ می دهد

مطابق با جدول ۴ میانگین قطر فیبرها تحت تاثیر تیمار اعمال شده قرار گرفت ($p < 0/05$) و میانگین قطر فیبرها در نمونه تیمار شده با پلاسما ۱۸ کیلوولت قبل از مرحله قلیایی نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت. این افزایش در قطر می‌تواند به دلیل متورم شدن الیاف باشد. تغییرات در نمونه تیمار شده تحت پلاسما ۱۸ کیلوولت قبل از مرحله رنگ‌بری شدیدتر بود به گونه‌ای که فیبرها متورم‌تر شده و تا حدودی ترک خوردن و لایه‌ای شدن در سطح برخی فیبرها در میکروالیاف سلولزی مشاهده شد.

کرد و تعداد این سوراخ‌ها با افزایش ولتاژ پلاسما از ۱۸ کیلوولت به ۲۰ کیلوولت و افزایش تعداد دفعات تیمار با پلاسما افزایش یافت. این کنده‌کاری‌های شیمیایی به دلیل برخورد گونه‌های واکنشگر ایجاد شده در پلاسما است که سبب شکست بیشتر پیوندهای هیدروژنی درون ساختار الیاف سلولزی و تخریب ساختار سلولز و همچنین باعث حذف بیشتر ناخالصی‌ها می‌شود [۳۷، ۳۸]. نمونه تیمار شده با پلاسما ۱۸ کیلوولت قبل از مرحله تیمار قلیایی تغییرات شدیدی نسبت به نمونه شاهد نداشت و تنها مقداری متورم شدن فیبر و ناهمواری در سطح فیبرها دیده می‌شود.

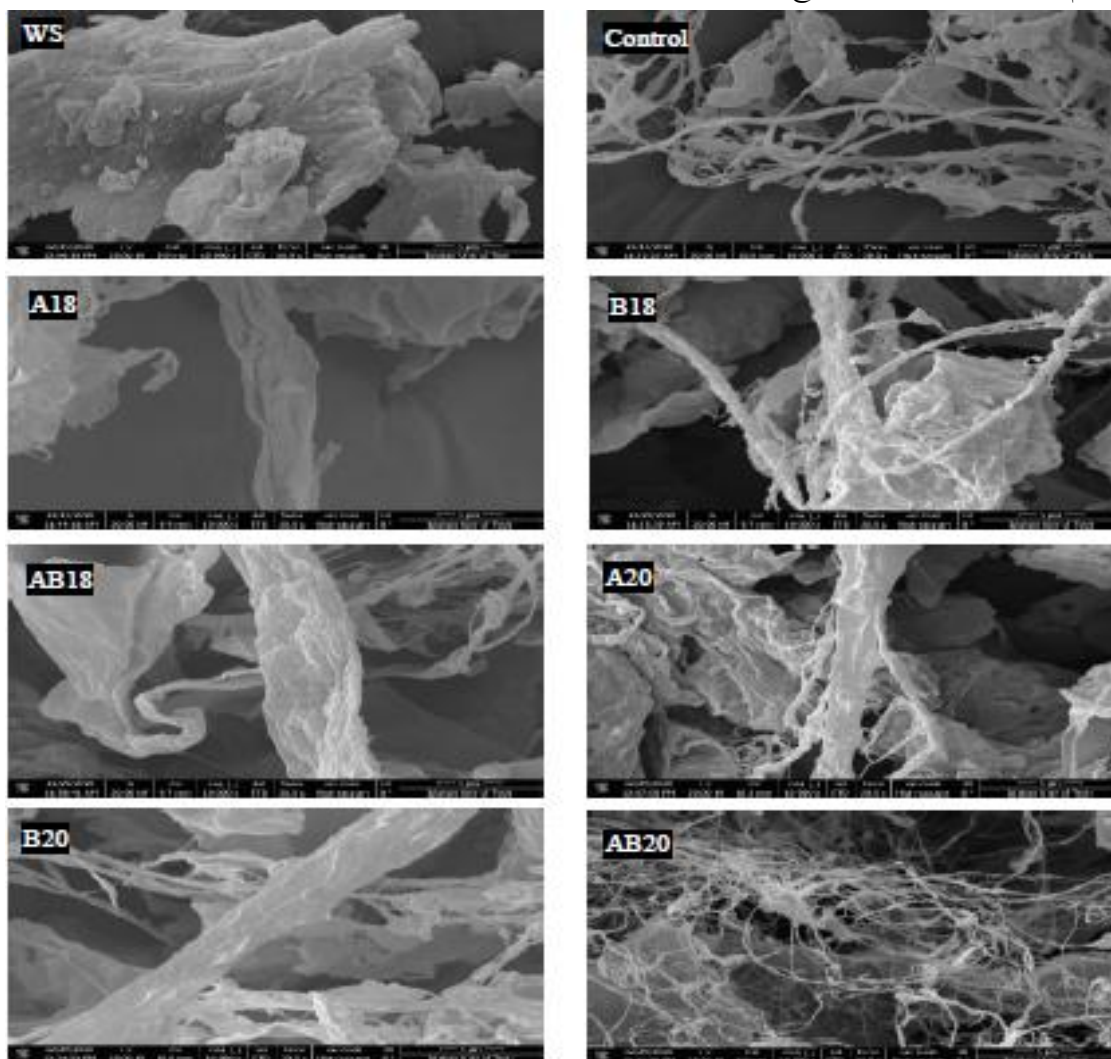


Fig 4 FE-SEM images of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

شده که این می‌تواند به دلیل جدا شدن رشته‌ها و لایه‌ها از سطح فیبر باشد و میانگین قطر فیبرها نیز کاهش قابل توجهی تا میزان 0.17 ± 0.34 میکرومتر نشان داد (جدول ۴).

در نمونه‌های تحت تیمار ۱۸ کیلوولت، کنده‌کاری‌هایی در لایه‌های سطحی آن‌ها مشاهده می‌شود که به صورت پوسته پوسته شدن در ابتدا نمایان شده و با افزایش در ولتاژ و تعداد دفعات قرار گرفتن در معرض پلاسما، لایه‌ها به دلیل شکست بیشتر در پیوندها تقریباً به طور کامل حذف می‌شوند.

این ترک و لایه‌ای شدن سبب کاهش میانگین قطر فیبرها به 0.11 ± 0.52 میکرومتر شد. مشاهده این تغییرات در نمونه تیمار شده قبل از رنگ‌بری نسبت به نمونه تیمار شده قبل از تیمار کلیایی احتمالاً به دلیل این است که در این نمونه ناخالصی‌ها قبل از تیمار با پلاسما حذف شده‌اند و در نتیجه گونه‌های واکنشگر پلاسما تاثیر مستقیم بیشتری بر روی فیبرهای سلولزی داشته‌اند. بعد از اعمال دو مرحله تیمار پلاسما ۱۸ کیلوولت در حین استخراج، میزان لایه‌ای شدن و جدا شدن رشته‌ها از یکدیگر بیشتر شده و چنانچه در شکل ۴ مشخص است میزان ناهمواری‌ها در سطح فیبر کمتر

Table 4 Average diameter of walnut shell fibers and cellulose extracted by plasma pretreatment

The average diameter of fibers (μm)	Sample
3.38 ± 1.15^A	WS
0.81 ± 0.10^{BC}	Control
0.98 ± 0.25^B	A18
0.52 ± 0.11^{CD}	B18
0.34 ± 0.17^{DE}	AB18
0.41 ± 0.09^{DE}	A20
0.26 ± 0.10^{DE}	B20
0.08 ± 0.01^E	AB20

Various letters in each column show significant differences among mean values ($p < 0.05$).

A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

قابل توجهی ترک خوردند و حفره‌هایی در سطح پدید آمد و با افزایش زمان تیمار به مدت زمان ۵ دقیقه، لایه‌ای شدن و پاره شدن فیبرها مشاهده شد [۳۹].

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه به بررسی اثر پیش تیمار پلاسما غیر حرارتی بر راندمان استخراج سلولز و خصوصیات سلولز استخراجی از پوست چوبی گردو پرداخته شد. بر اساس نتایج به دست آمده، پلاسما سرد اتمسفری به عنوان فرآیندی دارای فاز گازی که به طور جزئی یونیزه شده، محیطی غنی از نظر شیمیایی ایجاد می‌کند که سبب تغییرات شیمیایی و فیزیکی در ساختار لیگنوسلولز می‌شود. نتایج نشان دادند که تیمار پلاسما قادر به شکست اتصالات و پیوندها در ساختارهای لیگنوسلولزی است و همین امر سبب تسهیل واکنش‌های رنگ بری و لیگنین زدایی می‌شود و بنابراین توانایی افزایش خلوص سلولز را دارد. تغییر در شدت نوارهای مربوط به FTIR همراه با آنالیز ترکیب شیمیایی

در نمونه تیمار شده تحت پلاسما ۲۰ کیلوولت قبل از مرحله رنگ‌بری، سوراخ‌هایی در سطح فیبرها ایجاد شده و جدا شدن الیاف و شکست در پیوندها در این نمونه واضح می‌باشد. در نمونه‌ای که دو مرحله تحت تیمار ۲۰ کیلوولت قرار گرفت، جدا شدن اتصالات و شکست در پیوندها سبب شکست کامل میکروفیبریل‌های سلولزی به رشته‌های نانوسلولزی تشکیل دهنده آن‌ها شد. همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، دو مرحله تیمار ۲۰ کیلوولت سبب ایجاد فیبرهایی با میانگین قطر 0.1 ± 0.80 نانومتر شد. نتایج نشان می‌دهد که افزایش ولتاژ از ۱۸ به ۲۰ کیلوولت تاثیر بسیار زیادی در ریزساختار سطح دارد و تغییر ولتاژ در یک محدوده خاص بسیار حساس می‌باشد. این نتایج، تایید کننده نتایج دفاریس و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی اثر پلاسما بر فیبرهای لیف نارگیل بود [۳۸]. در مطالعه بوندلسکا و همکاران (۲۰۱۴) در تیمار فیبرهای باگاس نیشکر تحت تاثیر پلاسما ماکروویو در مدت زمان ۲ دقیقه مشاهده شد که سطح نمونه‌های تیمار شده به علت اثرات گونه‌های فعال حاصل از پلاسما به میزان

- Nanocrystals Extracted From Rice Straw, *Malaysian Journal of Microscopy*, 15(1):146-154.
- [5] Katakojwala, R., Mohan, S.V., 2020, Microcrystalline cellulose production from sugarcane bagasse: Sustainable process development and life cycle assessment, *Journal of Cleaner Production*, 249:119342.
- [6] Ren, H., Shen, J., Pei, J., Wang, Z., Peng, Z., Fu, S., and Zheng, Y., 2019, Characteristic microcrystalline cellulose extracted by combined acid and enzyme hydrolysis of sweet sorghum, *Cellulose*, 26(15):8367-8381.
- [7] Pérez, J., Muñoz-Dorado, J., De la Rubia, T., Martínez, J., 2002, Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose, and lignin: an overview, *International Microbiology*, 5(2):53-63.
- [8] Nguyen, X.T., 2006, Process for preparing microcrystalline cellulose. US. Patent 7005514.
- [9] Junadi, N., Beg, M., Yunus, R.M., Ramli, R., Zianor Azrina, Z., Moshui Alam, A., 2019, Characterization of microcrystalline cellulose isolated through the mechanochemical method, *Indian Journal of Fibre & Textile Research (IJFTR)*, 44(4):442-449.
- [10] Stupińska, H., Iller, E., Zimek, Z., Wawro, D., Ciechańska, D., Kopania, E., et al, 2007, An environment-friendly method to prepare microcrystalline cellulose, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 15:167--72.
- [11] Bárdos, L., Baránková, H., 2010, Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*, 518(23):6705-6713.
- [12] Pankaj, S., Wan, Z., Keener, K., 2018, Effects of cold plasma on food quality: A review, *Foods*, 7: 4.
- [13] Pankaj, S., Thomas, S., 2016, Cold plasma applications in food packaging, *Cold Plasma in Food and Agriculture: Elsevier*, 293-307.
- [14] Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmason, J., Leprince, P., 2006, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(1):2-30.
- [15] Souza-Corrêa, J., Oliveira, C., Nascimento, V., Wolf, L., Gómez, E., Rocha, G., et al, 2014, Atmospheric pressure plasma pretreatment of sugarcane bagasse: the influence of biomass particle size in the ozonation process, *Applied biochemistry, and biotechnology*, 172(3):1663-1672.
- [16] Shaghaleh, H., Xu, X., Liu, H., Wang, S., Hamoud, Y.A., Dong, F., et al, 2019, The effect of atmospheric pressure plasma pretreatment with various gases on the structural characteristics and chemical composition of wheat straw and applications to enzymatic hydrolysis, *Energy*, 176:195-210.

سلولز نشان داد که استفاده از پلاسما سرد در ترکیب با تیمارهای شیمیایی قلبایی و رنگ بری نه تنها به طور موثر میزان ناخالصی‌های همی‌سلولز و لیگنین را کاهش دادند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که به دلیل بمباران‌های سطحی توسط گونه‌های واکنشگر حاصل از پلاسما و سازوکار سایش سطحی، در ولتاژ پایین‌تر (۱۸ کیلوولت) و تعداد دفعات کمتر اعمال تیمار پلاسما، تورم، خراش و ناهمواری در سطح فیبرها ایجاد شده و با افزایش ولتاژ به ۲۰ کیلوولت و افزایش تعداد دفعات اعمال تیمار پلاسما، میزان خراش و ناهمواری‌ها بیشتر شده و در نهایت منجر به شکست بیشتر اتصالات و تجزیه رشته‌های سلولز و کاهش راندمان استخراج شد. همچنین اعمال تیمار پلاسما باعث کاهش بلورینگی نمونه‌ها شد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که افزایش ولتاژ از ۱۸ به ۲۰ کیلوولت تاثیر بسیار زیادی در ویژگی‌های سلولز استخراجی دارد به طوری که با افزایش ولتاژ پلاسما به ۲۰ کیلوولت و اعمال آن در هر دو مرحله قبل از تیمار قلبایی و قبل از رنگ‌بری، نانوالیاف سلولزی با قطر ۸۰ نانومتر به دست آمد. از آنجایی که برای تهیه نانوالیاف سلولز ترکیبی از تیمارهای شیمیایی اسیدی همراه با سایر تیمارهای مکانیکی به کار برده می‌شود و در این مطالعه بدون استفاده از مواد شیمیایی اسیدی و تنها با اعمال تیمار پلاسما غیر حرارتی نانوالیاف سلولزی به دست آمد، بنابراین می‌توان گفت این فرآیند روشی موثر و دوست دار محیط زیست در تهیه نانوالیاف سلولزی می‌باشد.

۵- منابع

- [1] Trache, D., Hussin, M.H., Chuin, C.T.H., Sabar, S., Fazita, M.N., Taiwo, O.F., Hassan, T., and Haafiz, M.M, 2016, Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 93:789-804.
- [2] Merci, A., Urbano, A., Grossmann, M.V.E., Tischer, C.A., and Mali, S., 2015, Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion, *Food Research International*, 73:38-43.
- [3] Okhamafe, A., Igboechi, A., Obaseki T, 1991, Celluloses extracted from groundnut shell and rice husk 1: preliminary physicochemical characterization, *Pharm World J*, 8(4):120-130.
- [4] Ting, S.S., 2019, Comparative Properties Analysis between Microcrystalline Cellulose and Cellulose

- biodegradability, *Biotechnology for biofuels*, 8(1):1-11.
- [29] Vanneste, J., Ennaert, T., Vanhulsel, A., Sels, B., 2017, Unconventional pretreatment of lignocellulose with low - temperature plasma, *ChemSusChem*, 10(1):14-31.
- [30] Harini, K., Mohan, C.C., 2020, Isolation and characterization of micro and nanocrystalline cellulose fibers from the walnut shell, corncob, and sugarcane bagasse, *International Journal of Biological Macromolecules*, 163:1375-1383.
- [31] Trache, D., Donnot, A., Khimeche, K., Benelmir, R., Brosse, N., 2014, Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres. *Carbohydrate Polymers*, 104:223-30.
- [32] Kasiri, N., Fathi, M., 2018, Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions, *International journal of biological macromolecules*, 106:1023-1031.
- [33] Kian, L., Saba, N., Jawaid, M., Fouad, H., 2020, Characterization of microcrystalline cellulose extracted from olive fiber, *International journal of biological macromolecules*, 156:347-353.
- [34] Uzun, B., Yaman, E., 2015, Thermogravimetric pyrolysis of walnut shell an assessment of kinetic modeling. *International Conference on Industrial Waste and Waste Water Treatment Valorization*, held in Athens, Greece 21st–23rd May.
- [35] Kian, L.K., Saba, N., Jawaid, M., Fouad, H., 2020, Properties and characteristics of nanocrystalline cellulose isolated from olive fiber, *Carbohydrate Polymers*, 241: 116423
- [36] Abdullah, M., Nazir, M., Raza, M., Wahjoedi, B., Yussof, A., 2016, Autoclave and ultra-sonication treatments of oil palm empty fruit bunch fibers for cellulose extraction and its polypropylene composite properties, *Journal of cleaner production*, 126:686-697.
- [37] Kusano, Y., Madsen, B., Berglund, L., Oksman, K., 2019, Modification of cellulose nanofibre surfaces by He/NH₃ plasma at atmospheric pressure, *Cellulose*, 26(12):7185-7194.
- [38] de Farias, J.G.G., Cavalcante, R.C., Canabarro, B.R., Viana, H.M., Scholz, S., Simão, R.A., Surface lignin removal on coir fibers by plasma treatment for improved adhesion in thermoplastic starch composites, *Carbohydrate Polymers*, 165:429-436
- [39] Bundaleska, N., Tatarova, E., Dias, F., da Silva, M.L., Ferreira, C., Amorim, J., 2013, Air–water ‘tornado’-type microwave plasmas applied for sugarcane biomass treatment, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(5):055201.
- [17] Hemmati, F., Jafari, S.M., Kashaninejad, M., Motlagh, M.B., 2018, Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals derived from walnut shell agricultural residues, *International journal of biological macromolecules*, 120:1216-1224.
- [18] Kian, L.K., Jawaid, M., Ariffin, H., Alothman, O.Y., 2017, Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers, *International journal of biological macromolecules*, 103:931-940.
- [19] Kumar, A., Negi, Y.S., Choudhary, V., Bhardwaj, N.K., 2014, Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste, *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2(1):1-8.
- [20] Macedo, M.J.P.d, 2018, Modification of kapok fibers by cold plasma surface treatment for the production of composites of recycled polyethylene. Ph.D. Dissertation, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [21] Moosavinejad, S.M., Madhoushi, M., Vakili, M., Rasouli, D., 2019, Evaluation of degradation in chemical compounds of wood in historical buildings using FT-IR and FT-Raman vibrational spectroscopy, *Maderas Ciencia y tecnología*, 21(3):381-92.
- [22] Bano, S., Negi, Y.S., 2017, Studies on cellulose nanocrystals isolated from groundnut shells, *Carbohydrate polymers*, 157:1041-1049.
- [23] Macedo, M.J., Silva, G.S., Feitor, M.C., Costa, T.H., Ito, E.N., Melo, J.D., 2020, Surface modification of kapok fibers by cold plasma surface treatment. *Journal of Materials Research and Technology*, 9: 2467-2476.
- [24] Shah, M.A., Khan, .M, Kumar, V., 2018, Biomass residue characterization for their potential application as biofuels, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(3):2137-2145.
- [25] Ciolacu, D., Ciolacu, F., Popa, V.I., 2011, Amorphous cellulose—structure and characterization, *Cellulose chemistry and technology*, 45(1):13-2.
- [26] Țucureanu, V., Matei, A., Avram, A.M., 2016, FTIR spectroscopy for carbon family study, *Critical reviews in analytical chemistry*, 46(6):502-520.
- [27] Debiagi, F., Faria-Tischer, P.C., Mali, S., 2020, Nanofibrillated cellulose obtained from soybean hull using simple and eco-friendly processes based on reactive extrusion, *Cellulose*, 27(4):1975-1988.
- [28] Gao, L., Li, D., Gao, F., Liu, Z., Hou, Y., Chen, S., et al, 2015, Hydroxyl radical-aided thermal pretreatment of algal biomass for enhanced



Evaluation of physicochemical properties of extracted cellulose from the walnut shell using non-thermal plasma pretreatment

Sadat Anari, E. ¹, Soltanizadeh, N. ^{2*}

1. M.Sc., Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
2. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

ABSTRACT

The present study aims to extract cellulose fibers from the walnut shell using dielectric barrier discharge (DBD) plasma pretreatment and to evaluate its properties. For this purpose, powdered walnut shells were exposed to 18 and 20 kV DBD plasma for 10 min in three stages. First, before sodium hydroxide alkaline treatment, next, before sodium chlorite bleaching treatment, and then, before both alkaline and bleaching treatments. The extraction efficiency, FTIR, XRD, thermal properties, FESEM and diameters of the cellulose fiber were evaluated. Based on the results, the extraction efficiency was significantly affected by applied voltage ($p < 0.05$) and due to plasma destruction of glycosidic, the efficiency was reduced. The removal of peaks related to impurities from the walnut shell and the purity of all extracted cellulose was confirmed with FTIR. The results showed that applying DBD plasma during cellulose extraction did not affect its crystal structure, but the reduction of crystallization index was observed. Furthermore, the effect of plasma on the thermal-gravimetry of the samples was observed at temperatures below 100 °C, and after the onset temperature of degradation, the behavior of the treated and untreated fibers until the final thermal decomposition was not significantly different. The microstructure of plasma-treated samples showed an increase in cellulose fiber's roughness and swelling, followed by the transformation of microfibrils to nanofibrils with a diameter of 80 nm at the higher voltage. In general, the results showed that applying 20 kV DBD plasma in both stages before the alkaline and delignification process is a more suitable treatment for extracting cellulose and producing cellulose nanofibers.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2022/ 06/ 29
Accepted 2023/ 03/ 15

Keywords:

DBD plasma,
Cellulose,
Walnut shell,
Structural properties.

DOI: 10.22034/FSCT.20.134.17

DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.134.2.6

*Corresponding Author E-Mail:
soltanizadeh@iut.ac.ir